

66-

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

五-〇
日本国特許庁PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

二〇〇一四五

REC'D 03 MAR 2000

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年 1月18日

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第009946号

出願人

Applicant(s):

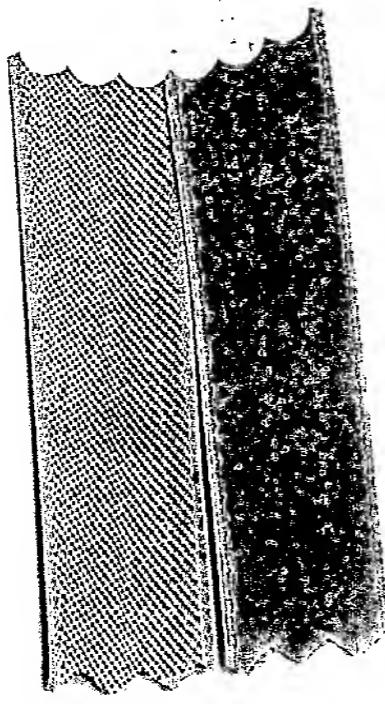
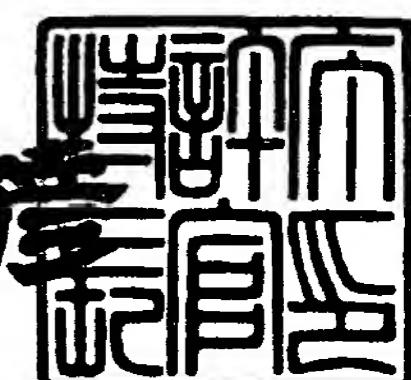
花王株式会社

PRIORITY
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 2月18日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤 隆



出証番号 出証特2000-3006992

【書類名】 特許願
【整理番号】 KAP98-0668
【提出日】 平成11年 1月18日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C11D 1/83
【発明の名称】 高密度洗剤組成物
【請求項の数】 4
【発明者】
【住所又は居所】 和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内
【氏名】 山口 修
【発明者】
【住所又は居所】 和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内
【氏名】 新田 秀一
【発明者】
【住所又は居所】 和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内
【氏名】 岡田 京子
【発明者】
【住所又は居所】 和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内
【氏名】 水澤 公宏
【発明者】
【住所又は居所】 和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内
【氏名】 小塙 淳
【発明者】
【住所又は居所】 和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内
【氏名】 山下 博之
【特許出願人】
【識別番号】 000000918
【氏名又は名称】 花王株式会社

【代理人】

【識別番号】 100095832

【弁理士】

【氏名又は名称】 細田 芳徳

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 050739

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9200353

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高密度洗剤組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 陰イオン界面活性剤：非イオン界面活性剤の重量比が4：10以上10：0以下である界面活性剤組成物を10～60重量%含有し、嵩密度が600～1200g/Lである高密度洗剤組成物であって、目開きが2000μm、1410μm、1000μm、710μm、500μm、355μm、250μm、180μm及び125μmの篩と受け皿とからなる分級装置を用いて洗剤粒子を分級して得られた各分級粒子群の重量頻度 W_i と、以下に示す測定条件において測定される各分級粒子群の溶解率 V_i との積の総和が下記式(A)を満たし、かつ125μm未満の分級粒子群の重量頻度が0.1以下である高密度洗剤組成物：

$$\sum (W_i \cdot V_i) \geq 95 \text{ (%) } \quad (A)$$

測定条件：5℃±0.5℃の硬度4°DHの水1.00L±0.03Lに試料1.000g±0.010gを投入し、1Lビーカー（内径105mm）内で円柱状攪拌子（長さ35mm、直径8mm）にて120秒間、回転数800rpmにて攪拌した後、JIS Z 8801規定の標準篩（目開き300μm）にて溶残物を濾過する。分級粒子群の溶解率 V_i は、下記式(a)により算出する。ここで i は、各分級粒子群を意味している。

$$V_i = (1 - T_i / S_i) \times 100 \text{ (%) } \quad (a)$$

（ここで、 S_i は各分級粒子群の投入重量(g)、 T_i は濾過後の篩上に残存する各分級粒子群の溶残物の乾燥重量(g)を示す。）。

【請求項2】 陰イオン界面活性剤：非イオン界面活性剤の重量比が0：10以上4：10未満である界面活性剤組成物を10～60重量%含有し、嵩密度が600～1200g/Lである高密度洗剤組成物であって、請求項1に記載の分級装置を用いて洗剤粒子を分級して得られた各分級粒子群の重量頻度 W_i と、請求項1記載の測定条件において測定される各分級粒子群の溶解率 V_i との積の総和が下記式(B)を満たし、かつ125μm未満の分級粒子群の重量頻度が0.08以下である高密度洗剤組成物：

$$\sum (W_i \cdot V_i) \geq 97 (\%) \quad (B).$$

【請求項3】 界面活性剤組成物を10~60重量%含有する未分級の洗剤粒子群に分級操作を行った後に、得られた各分級粒子群に対して、請求項1に記載の式(A)を満たし、且つ125μm未満の分級粒子群の重量頻度が0.1以下になるように粒度調整を行う工程を有する請求項1記載の高密度洗剤組成物の製法。

【請求項4】 界面活性剤組成物を10~60重量%含有する未分級の洗剤粒子群に分級操作を行った後に、得られた各分級粒子群に対して、請求項2に記載の式(B)を満たし、且つ125μm未満の分級粒子群の重量頻度が0.08以下になるように粒度調整を行う工程を有する請求項2記載の高密度洗剤組成物の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高密度洗剤組成物及びその製法に関する。

【0002】

【従来の技術】

粉末洗剤組成物の高密度化は、輸送効率の向上や使用者の簡便性に大きな利点をもたらした反面、洗剤粒子の圧密化により溶解性に対する懸念が高まった。

一方で、1990年代中盤から洗濯機は、使用者要求により、大容量化や節水傾向にあり、また短時間洗濯モードや衣類いたみ軽減を訴求した弱攪拌モードが設定されているが、いずれも洗濯機の仕事量（機械力×時間の意）を低下させる方向である。その結果、洗剤粒子の溶解性が大幅に低下し、洗浄力が劣化したり、溶残物が衣類に残留するということが重大な課題となる。

一方、特表平7-509267号公報には、150μm未満の粒子10重量%未満及び1700μmより大きい粒子10重量%未満を有するベース粉末に、クエン酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等の充填剤粒子を有する洗剤組成物が開示されているが、洗濯機の仕事量が低い場合における洗剤組成物の溶解性や分散性に関する課題を十分に解決するものではなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、洗濯機の仕事量が低い場合においても洗浄力に優れ、粒子溶解性及び分散性に優れる高密度洗剤組成物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】

即ち、本発明は、

(1) 陰イオン界面活性剤：非イオン界面活性剤の重量比が4：10以上10：0以下である界面活性剤組成物を10～60重量%含有し、嵩密度が600～1200g/Lである高密度洗剤組成物であって、目開きが2000μm、1410μm、1000μm、710μm、500μm、355μm、250μm、180μm及び125μmの篩と受け皿とからなる分級装置（以下、分級装置という）を用いて洗剤粒子を分級して得られた各分級粒子群の重量頻度W_iと、以下に示す測定条件において測定される各分級粒子群の溶解率V_iとの積の総和が下記式（A）を満たし、かつ125μm未満の分級粒子群の重量頻度が0.1以下である高密度洗剤組成物（以下、洗剤組成物Iという）及びその製法：

$$\sum (W_i \cdot V_i) \geq 95 \quad (\%) \quad (A)$$

測定条件（以下、溶解測定条件という）：5℃±0.5℃の硬度4°DHの水1.00L±0.03Lに試料1.000g±0.010gを投入し、1Lビーカー（内径105mm）内で円柱状攪拌子（長さ35mm、直径8mm）にて120秒間、回転数800rpmにて攪拌した後、JIS Z 8801規定の標準篩（目開き300μm）にて溶残物を濾過する。分級粒子群の溶解率V_iは、下記式（a）により算出する。ここでiは、各分級粒子群を意味している。

$$V_i = (1 - T_i / S_i) \times 100 \quad (\%) \quad (a)$$

（ここで、S_iは各分級粒子群の投入重量（g）、T_iは濾過後の篩上に残存する各分級粒子群の溶残物の乾燥重量（g）を示す。）、並びに

(2) 陰イオン界面活性剤：非イオン界面活性剤の重量比が0：10以上4：10未満である界面活性剤組成物を10～60重量%含有し、嵩密度が600～1200g/Lである高密度洗剤組成物であって、上記の分級装置を用いて洗剤粒

子を分級して得られた各分級粒子群の重量頻度 W_i と、上記の測定条件において測定される各分級粒子群の溶解率 V_i との積の総和が下記式（B）を満たし、かつ $125\mu m$ 未満の分級粒子群の重量頻度が0.08以下である高密度洗剤組成物（以下、洗浄剤組成物IIという）及びその製法に関するものである。

$$\sum (W_i \cdot V_i) \geq 97 \% \quad (B)$$

ここで、重量頻度とは、分級装置を用いて洗剤粒子を分級して得られた、各篩又は受け皿の分級粒子群の重量を洗剤組成物の全重量で除した値である。

【0005】

【発明の実施の形態】

【1】組成

本発明の洗剤組成物中の界面活性剤組成物の含有量は、洗浄力及び洗剤組成物が所望の粉末物性を得る等の点より、洗剤組成物の10～60重量%、好ましくは20～50重量%、更に好ましくは27～45重量%である。界面活性剤組成物は、陰イオン界面活性剤及び／又は非イオン界面活性剤を含有し、必要に応じて陽イオン界面活性剤及び両性界面活性剤を含有しても良い。

陰イオン界面活性剤として、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル又はアルケニルエーテル硫酸塩、アルキル又はアルケニル硫酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、 α -スルホ脂肪酸塩又はエステル、アルキル又はアルケニルエーテルカルボン酸塩、脂肪酸塩等が挙げられる。陰イオン界面活性剤の含有量は、洗浄力の点で、好ましくは洗剤組成物の1～50重量%、より好ましくは5～30重量%である。

【0006】

陰イオン界面活性剤の対イオンとしてアルカリ金属イオンが洗浄力向上の点で好適である。特に、溶解速度向上の観点から、カリウムイオンが好ましく、全対イオン中カリウムイオンは5重量%以上が好ましく、20重量%以上がより好ましく、40重量%以上が特に好ましい。

カリウム塩の形態の陰イオン界面活性剤の調製は、対応する陰イオン界面活性剤の酸前駆体を苛性カリ、炭酸カリ等のアルカリ剤を用いて中和する方法や、カリウム塩以外の陰イオン界面活性剤の塩と炭酸カリウム等を洗剤粒子中に共存さ

ることで、陽イオン交換する方法等がある。

【0007】

非イオン界面活性剤として、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシアルキレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、高級脂肪酸アルカノールアミド、アルキルグリコシド、アルキルグルコースアミド、アルキルアミンオキサイド等が挙げられる。洗浄力の点で、炭素数10～18、好ましくは12～14のアルコールのエチレンオキシドの付加物、もしくはエチレンオキシドとプロピレンオキシドの混合付加物であって、アルキレンオキシド平均付加モル数5～30、好ましくは6～15のポリオキシアルキレンアルキルエーテルが好ましい。

また、洗浄力及び溶解性の点で、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンポリオキシエチレンアルキルエーテルが好ましい。該化合物は炭素数10～18、好ましくは12～14のアルコールのエチレンオキシド付加物に、プロピレンオキシド、更にエチレンオキシドを反応させることにより得ることができる。更に、上記ポリオキシエチレンアルキルエーテルの内、アルキレンオキシド分布の狭いものが好ましい。該化合物は、特開平7-227540号公報等記載のマグネシウム系触媒を用いることにより得ることができる。

非イオン界面活性剤の含有量は、洗浄力の点から洗剤組成物の1～50重量%が好ましく、5～30重量%がより好ましい。

陽イオン界面活性剤として、アルキルトリメチルアンモニウム塩等が、両性界面活性剤として、カルボベタイン型、スルホベタイン型活性剤等が挙げられる。

【0008】

本発明の洗剤組成物に炭酸塩、炭酸水素塩、珪酸塩、硫酸塩、亜硫酸塩、又はリン酸塩等の水溶性の無機塩類を配合できる。ここで、洗浄力と冷水中での長時間静置条件における低温分散性の点より、炭酸塩は、無水物換算で好ましくは洗剤組成物の25重量%以下、より好ましくは5～20重量%、特に好ましくは7～15重量%含有され、炭酸塩及び硫酸塩の総和は、無水物換算で好ましくは洗

剤組成物の5~35重量%、より好ましくは10~30重量%、特に好ましくは12~25重量%含有される。

【0009】

本発明の洗剤組成物には結晶性シリケートを配合できる。金属イオン封鎖能や耐吸湿性の点から、 $\text{SiO}_2 / \text{M}_2\text{O}$ モル比 (Mはアルカリ金属原子) は0.5以上が好ましく、アルカリ能の点から2.6以下が好ましく、1.5~2.2が特に好適である。高速溶解性や粉末物性の点から、結晶性シリケートは平均粒径1~40 μm 程度のものの配合が好ましく、その含有量は、保存による粉末物性及び洗浄力の点から洗剤組成物の0.5~40重量%が好ましく、さらに好ましくは1~25重量%である。特に、炭酸ナトリウムとの併用が好ましい。

また、本発明の洗剤組成物には、金属イオン封鎖能や固体粒子汚れの分散能等の点で、カルボン酸基及び/又はスルホン酸基を有するカチオン交換型ポリマーの配合が好適であり、特に、分子量が1千~8万のアクリル酸-マレイン酸コポリマーの塩、ポリアクリル酸塩や特開昭54-52196号公報に記載の分子量が8百~百万、好ましくは5千~20万のポリグリオキシル酸等のポリアセタールカルボン酸塩が配合される。

該カチオン交換型ポリマーは、洗浄力の点から好ましくは洗剤組成物の0.5~1.2重量%、より好ましくは1~7重量%、特に好ましくは2~5重量%含有される。

【0010】

また、A型、X型、P型ゼオライト等の結晶性アルミノ珪酸塩を配合できる。平均一次粒子径は0.1~10 μm が好ましい。また、非イオン界面活性剤等の液状成分のしみ出し防止を目的に、JIS K 5101法による吸油能が80mL/100g以上の非晶質アルミノケイ酸塩を配合できる。該非晶質アルミノケイ酸塩として、例えば、特開昭62-191417号公報、特開昭62-191419号公報等が参照できる。非晶質アルミノ珪酸塩の含有量は、洗剤組成物の0.1~20重量%が好ましい。

【0011】

本発明の洗剤組成物は、クエン酸塩、エチレンジアミン四酢酸塩等の有機酸塩

、カルボキシルメチルセルロース、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン及びポリビニルアルコール等の分散剤又は色移り防止剤、過炭酸塩等の漂白剤、特開平6-316700号公報記載の化合物及びテトラアセチルエチレンジアミン等の漂白活性化剤、プロテアーゼ、セルラーゼ、アミラーゼ、リパーゼ等の酵素、ビフェニル型、スチルベン型蛍光染料、消泡剤、酸化防止剤、青味付剤、香料等を配合できる。尚、酵素、漂白活性化剤、消泡剤等別途粒状化された粒子群は、アフターブレンドしても良い。

【0012】

[2] 嵩密度

JIS K3362によって測定される洗剤組成物の嵩密度は600～1200g/Lであり、輸送効率の向上や使用者の簡便性の点から、600g/L以上、好ましくは650g/L以上、より好ましくは700g/L以上であり、また粒子間の空隙の確保及び粒子間接触点数の増加抑制による分散性の向上等の点から、1200g/L以下である。

【0013】

[3] 粒度

本発明の洗剤組成物は、洗剤粒子1粒当たりの溶解性と、洗剤粒子間の凝集防止に優れるものである。ここで、洗剤粒子間の凝集とは、低機械力・冷水等条件下、液晶形成能のある界面活性剤及び炭酸塩や硫酸塩等の水和結晶を形成する無機塩の一部が溶解を開始した後に、残部が溶解するよりも早く、洗剤粒子間で高粘性の液晶を形成したり、又は水和物に再結晶化する現象である。そこで、本発明の洗剤組成物の粒度は、洗剤粒子間の凝集防止の点から、洗剤組成物I又はIIにおいては、125μm未満の分級粒子群の重量頻度がそれぞれ0.10又は0.08以下である。

【0014】

低温分散性及び流動性向上の点から、洗剤組成物中の微粒の含有量が少ないことが好ましい。粒子径125μm未満の分級粒子群の重量頻度は、洗剤組成物Iにおいては、125μm未満の分級粒子群の重量頻度が0.1以下、好ましくは0.08以下、より好ましくは0.06以下、特に好ましくは0.05以下であ

り、洗剤組成物IIにおいては、 $125\text{ }\mu\text{m}$ 未満の分級粒子群の重量頻度が0.08以下、好ましくは0.06以下、より好ましくは0.04以下である。また、粒子径 $125\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $180\text{ }\mu\text{m}$ 未満の分級粒子群の重量頻度は、洗剤組成物I、II共、好ましくは0.20以下、より好ましくは0.10以下、特に好ましくは0.05以下である。ここで、微粒に関して、各重量頻度が【粒子径 $125\text{ }\mu\text{m}$ 未満の分級粒子群】 \leqq 【粒子径 $125\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $180\text{ }\mu\text{m}$ 未満の分級粒子群】の関係が好ましい。

【0015】

また、粒子1個当たりの高速溶解性の点から、洗剤組成物位置I、IIとも粗粒の含有量が少ないことが好ましい。即ち、粒子径 $1000\text{ }\mu\text{m}$ 以上の分級粒子群の重量頻度は、0.03以下が好ましく、より好ましくは0.01以下、特に好ましくは実質的に含まない。粒子径 $710\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $1000\text{ }\mu\text{m}$ 未満の分級粒子群の重量頻度は、0.10以下が好ましく、より好ましくは0.05以下、特に好ましくは0.03以下である。粒子径 $500\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $710\text{ }\mu\text{m}$ 未満の分級粒子群の重量頻度は、0.10以下、好ましくは0.05以下である。より好ましくは0.03以下である。ここで、粗粒に関して、各重量頻度が【粒子径 $1000\text{ }\mu\text{m}$ 以上の分級粒子群】 \leqq 【粒子径 $710\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $1000\text{ }\mu\text{m}$ 未満の分級粒子群】 \leqq 【粒子径 $500\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $710\text{ }\mu\text{m}$ 未満の分級粒子群】の関係が好ましい。

【0016】

本発明の洗剤組成物の平均粒径は、 $150\sim 500\text{ }\mu\text{m}$ が好ましく、さらに好ましくは $200\sim 400\text{ }\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $250\sim 350\text{ }\mu\text{m}$ である。ここで平均粒径(D_p)は、重量50%径であり、上記の分級装置を用いて測定できる。即ち、分級操作後、微粒から粗粒に向けて、順番に重量頻度を積算し、積算の重量頻度が50%以上となる最初の篩の目開きを $a\text{ }\mu\text{m}$ とし、また $a\text{ }\mu\text{m}$ よりも一段大きい篩の目開きを $b\text{ }\mu\text{m}$ とした時、受け皿から $a\text{ }\mu\text{m}$ の篩までの重量頻度の積算を $c\%$ 、また $a\text{ }\mu\text{m}$ の篩上の重量頻度を $d\%$ とした場合、下記式(b)に従って求めることができる。

$$D_p = 10^A \quad (b)$$

ただし、 $A = [50 - (c - d / (\log b - \log a) \times \log b)] / [d / (\log b - \log a)]$

【0017】

[4] 分級粒子群の溶解性

各分級粒子群の溶解性の測定においては、まず例えば研精工業社製電子天秤ER-180A型を用いて精秤した試料をその粒子間で凝集を起こさないように均一に投入して攪拌した後、JIS Z 8801規定の標準篩（目開き300μm）にて濾過する（篩は、35cm²以上の篩面積でかつ重量が10g以内のものを用い、予め重量を測定しておく。）。続いて、篩上に残存する各分級粒子群の溶残物を篩ごと105℃の電気乾燥器内で1時間乾燥操作を行い、活性を高めたシリカゲルを入れたデシケーター（25℃）内で30分間放冷後に、重量を測定する。この重量から篩の重量を減ずることで各分級粒子群の溶残物の乾燥重量を導くことができる。

【0018】

具体的な測定条件は、前述の溶解測定条件の通りである。ここで、篩目開き300μmは、洗濯機に装着されたくず取りネットの目開きに略相当しており、前記条件を満たす高密度洗剤組成物は、水温5℃においても極短時間内にくず取りネットを通過できることを意味する。これは、近年の洗濯機の短時間洗濯モードにも十分対応しうる洗剤組成物であることを意味する。

【0019】

[5] 洗剤組成物の溶解性

本発明の洗剤組成物の溶解性は、各分級粒子群の重量頻度W_iと各分級粒子群の溶解率V_iとの積の総和（即ち、 $\Sigma (W_i \cdot V_i)$ ）で表現される。洗剤組成物Iの溶解性は95%以上であり、97%以上が好ましく、98%以上がより好ましく、洗剤組成物IIの溶解性は97%以上であり、98%以上が好ましく、99%以上がより好ましい。

本発明の洗剤組成物は、冷水条件においても、従来のものとは一線を画する極めて高い溶解性を有するので、洗浄成分をより速く洗濯浴中に溶出して洗浄力を向上させる効果のみならず、超低機械力条件の洗濯においても溶け残りの発生確

率が極めて低い。

【0020】

[6] 流動性

本発明の洗剤組成物を洗濯機に投入する際、組成物が局所に集中した場合の、水に接した時の分散性低下を低減させる為に、流動性に優れる（均一に振りまきやすい）ことが好ましい。流動時間（JIS K 3362により規定の嵩密度測定用のホッパーから、100mLの粉末が流出するのに要する時間）として10秒以下が好ましく、8秒以下がより好ましく、更に好ましくは6.5秒以下である。

●【0021】

[7] 製法

本発明の洗剤組成物は、界面活性剤組成物を10～60重量%含有する未分級の洗剤粒子群（以下、ベース洗剤粒子群ともいう。ここで、ベース洗剤粒子群には、分級操作・粒度調整操作を複数回施して得られた分級粒子群も含む。）に分級操作・粒度調整操作等を施すことにより製造できる。

【0022】

（工程1-1）洗剤組成物Iのベース洗剤粒子群の製造工程

洗剤組成物Iで用いられるベース洗剤粒子群の製法の一形態としては、界面活性剤やビルダーから噴霧乾燥粒子を得て、これを高嵩密度化する方法等を用いることができる。この方法としては、例えば噴霧乾燥粒子群を縦型又は横形ミキサーにより攪拌造粒して高嵩密度化する方法等が挙げられる。その例として、特開昭61-69897号公報記載の噴霧乾燥粒子を攪拌造粒する方法や、特開昭62-169900号公報記載の乾燥粒子を成型化した後に解碎造粒する方法や、特開昭62-236897号公報記載の洗剤原料を捏和、混合して得られた固形洗剤を解碎する方法や、省エネルギーの観点から、噴霧乾燥塔を用いない方法として、特開平3-33199号公報記載の高速ミキサー中で、陰イオン界面活性剤の酸前駆体を粒状固体アルカリ剤で乾式中和後、液体バインダーの添加により粒状化する方法等を用いることができる。

【0023】

(工程1-2) 洗剤組成物IIのベース洗剤粒子群の製造工程

洗剤組成物IIで用いられるベース洗剤粒子群の製法の一形態としては、特開平10-176200号公報に記載の、非イオン界面活性剤及びラメラ配向可能な陰イオン界面活性剤の酸前駆体にアルカリ剤の混合物を中和可能な温度以上で攪拌造粒機で転動させながら造粒する方法等を用いることができる。

【0024】

(工程2) 分級・粒度調整工程

ベース洗剤粒子群を分級・粒度調整して、本発明の洗剤組成物を得ることができる。その分級方法として、円形/矩形の振動篩、これに超音波振動子を取り付けた超音波振動篩、風力分級機/遠心力分級機等を用いる方法等が挙げられる。

洗剤組成物Iは、ベース洗剤粒子群に少なくとも1段の分級操作を行った後、ベース洗剤粒子群の投入量に対して、篩上の分級粒子群、及び篩下の分級粒子群の各重量頻度を測定し、前記式(A)を満たし、かつ $125\mu\text{m}$ 未満の分級粒子群の重量頻度が0.1以下となるように各分級粒子群をブレンドして得ることができる。同様に、洗剤組成物IIは、前記式(B)を満たし、かつ $125\mu\text{m}$ 未満の分級粒子群の重量頻度が0.08以下となるように各分級粒子群をブレンドして得ることができる。

尚、分級操作は、図1(1)記載の1段操作でもよく、必要に応じて図1(2)記載の2段以上の操作でも良い。例えば、粒子1個当りの高速溶解性の点から、1段目の分級操作で粗粒を分別し、低温分散性の点から、2段目の分級操作で、微粒例えば $125\mu\text{m}$ 未満の分級粒子群を分別し、該微粒の一部又は全部に対して造粒操作を施し、再度ベース洗剤粒子群に供して、所望の洗剤組成物を得ることができる。ブレンド方法としては、V型混合機等のバッチ式又は連続式のブレンド方法等を用いることができる。

【0025】

また、ベース洗剤粒子群のうち粒度調整に用いなかった余剰のベース洗剤粒子群を造粒及び/又は解碎等した後、再度ベース洗剤粒子群として用いることで、高収率で洗剤組成物を得ることができる。即ち $125\mu\text{m}$ 未満の微粒のように、1個粒子当りの溶解性は良好であるが、粒子間接点数の増加により洗剤組成物の

分散性の低下が懸念される粒子群は、造粒操作等の粒径増大処理を施した後、ベース洗剤粒子群として再利用できる。本発明の洗剤組成物は、特に125μm未満の分級粒子群の重量頻度の低減が重要であり、本操作により経済的な製造となる。一方、1個粒子当りの溶解性が劣る余剰の粗粒は解碎操作等の小粒径化手段を施した後、ベース洗剤粒子群として再利用できる。

即ち、上記の工程1-1又は1-2及び2で用いなかった分級粒子群は、洗剤組成物Iでは、溶解率Viを目安に、例えば、Viが95%以上の微粒は造粒操作を施し、Viが95%未満の粗粒は解碎操作等を施すことにより、ベース洗剤粒子群としての再利用が好ましい。同様に、洗剤組成物IIでは、Viが97%以上の微粒は造粒操作を施し、Viが97%未満の粗粒は解碎操作等を施すことにより、ベース洗剤粒子群としての再利用が好ましい。以下に、微粒造粒操作及び粗粒解碎操作を例示する。

【0026】

(微粒造粒操作)

余剰の微粒は、微粒のまま工程1-1又は1-2のベース洗剤粒子群の製造過程に添加することにより回収しても良い。また、別の回収方法として、例えば、縦型/横型攪拌造粒機中で圧密造粒する方法、押し出し造粒機等を用いる押し出し成形法、ブリケッティング等の圧縮成形法等により回収しても良い。また、成形時にはバインダーを添加することもできる。

【0027】

(粗粒解碎工程)

余剰の粗粒は、例えば解碎により、小粒径化によってベース洗剤粒子群として再利用ができる。粗粒の解碎機として、ハンマクラッシャー等の衝撃破碎機、アトマイザー、ピンミル等の衝撃粉碎機、フラッシュミル等のせん断粗碎機等が挙げられる。これらは、1段操作でも良く同種又は異種粉碎機の多段操作でも良い。尚、機内付着抑制剤又は粉碎面改質処理剤として微粉末の添加が好ましい。微粉末は、アルミニウム酸塩、二酸化珪素、ベントナイト、タルク、クレイ無定型シリカ誘導体等の無機粉体が好ましく、特に結晶質又は非晶質のアルミニウム酸塩が好ましい。また、ソーダ灰、芒硝等の無機塩類の微粉末も用いられる。

また、解碎処理を施した粒子群の流動性向上の為表面改質剤の定着、平滑化を目的として、表面改質工程を設けることもできる。例えば回転円筒機、攪拌機内に組成物を回分的又は連続的に供給し、転動又は攪拌処理する。

【0028】

上記微粒造粒操作と粗粒解碎操作との組み合わせにより、工程2での余剰の分級粒子群から高収率に経済的に洗剤組成物を得ることができる。また、酵素、色素、香料等を、分級・粒度調整工程後に配合できる。

【0029】

【実施例】

評価1【洗剤の溶解性】　松下電器産業製洗濯機「愛妻号NA-F70VP1」の洗濯槽側面部に、洗濯ネット（型番：AXW22A-5RU0、目開き：300×640μm）を装着した。次いで、衣料3kg（木綿肌着50重量%、ポリエステル／綿混Yシャツ50重量%）を投入後、実施例の洗剤組成物44.0gを均一に散布投入し、5℃の水道水を注水し、『標準コース・洗い3分、高水位（66L）』の設定で洗濯を行った。終了後（すすぎ工程は含まず）、洗濯ネットに残留する洗剤量を下記評価基準で目視判定した。5℃の水温は、粒子の溶解性に不利な条件であり、評価結果のA、B、Cは、粒子溶解性に優れることを示す。

【評価基準】

- A：洗剤粒子の残留がほぼゼロである（残留した洗剤粒子の目安0～5粒）。
- B：洗剤粒子の残留がない（残留した洗剤粒子の目安6～15粒）。
- C：洗剤粒子の残留が殆どない（残留した洗剤粒子の目安16～30粒）。
- D：洗剤粒子が少量残留している（残留した洗剤粒子の目安30～100粒）。
- E：洗剤粒子が多量に残留している（残留した洗剤粒子の目安101粒以上、ペーストの残留物も散見される）。

【0030】

評価2【洗剤の分散性】　松下電器産業製洗濯機「愛妻号 NA-F42Y1」のパルセータの6分割された扇状の窪みの1つの外周の近くに実施例の洗剤組成物25.0gを集合状態で置き、これを崩さずに衣料1.5kg（評価1と同じ

）を洗濯槽に投入し、洗剤に直接水が当らないように 10 L/min の流量で 5 °C の水道水 22 L を注水し、注水終了後に静置した。注水開始から 3 分間後、弱水流（手洗いモード）で攪拌を開始し、3 分間攪拌した後に排水し、衣料及び洗濯槽に残留する洗剤の状態を下記の評価基準によって目視判定した。尚、本評価の攪拌力は標準よりも極めて弱く、評価基準の I、II は分散性に優れることを示す。また、下記記載の「凝集物」とは、洗剤粒子が凝集した直径 3 mm 以上の塊をいう。

〔評価基準〕

I : 凝集物がない。

II : 凝集物が殆どない（直径 3 mm 程度の塊が 1 ~ 5 個認められる）。

III : 凝集物が少量残留している（直径 6 mm 程度の塊が認められ、直径 3 ~ 10 mm の塊が 10 個以下認められる）。

IV : 凝集物が多量に残留している（直径 6 mm を越える塊が多数認められる）。

【0031】

製造例 1 (以下、重量部は「部」と表わす。)

直鎖アルキル（炭素数 10 ~ 13）ベンゼンスルホン酸ナトリウム 2.5 部、アルキル（炭素数 12 ~ 16）硫酸ナトリウム 3 部、ポリオキシエチレン（EO 平均付加モル数 8）アルキル（炭素数 12 ~ 14）エーテル（以下「非イオン界面活性剤」という）2 部、石鹼（炭素数 14 ~ 20）3 部、4 A 型ゼオライト 1.0 部、1 号珪酸ナトリウム 9 部、炭酸ナトリウム 1.0 部、炭酸カリウム 2 部、芒硝 1.5 部、亜硫酸ナトリウム 0.5 部、ポリアクリル酸ナトリウム（平均分子量 1 万）1 部、アクリル酸／マレイン酸コポリマー（Sokalan CP5）3 部、ポリエチレングリコール 1.（平均分子量 8500）5 部、蛍光染料（チノパール CBS-X 0.1 部、ホワイテックス SA 0.1 部）を水と混合して固形分 50 重量% のスラリーを調製した（温度 65 °C）。これを向流式噴霧乾燥装置を用いて嵩密度約 300 g/L の粒子を得た。揮発分（105 °C、2 時間の減量）は 4 % であった。次に、この粒子 7.8 部と 4 A 型ゼオライト（平均粒子径約 3 μm）3 部とをハイスピードミキサー（深江工業（株）製の内容積 25 L）に投入して混合した。次いで、結

と同じポリエチレングリコール1部、蛍光染料（チノパールCBS-X0.1部、ホワイテックスSA0.1部）を水と混合して固形分50重量%のスラリーを調製した（温度63°C）。これを向流式噴霧乾燥装置を用いて嵩密度約300g/Lの粒子を得た。揮発分（105°C、2時間の減量）は2.5%であった。次に、リボンブレンダーを用いて、上記粒子70部と粉末ゼオライト（平均粒径約3μm）7部、製造例1と同じ結晶性珪酸塩5部をブレンドした。この混合物を、チルソネーター（不二パウダル製、ロール幅102mm/ロール径254mm）で約1MPaのロール圧力で圧密・整粒し、これを1410μmの目開きの篩で篩分けした。1410μm以上の粗大粒子は、解碎助剤として粉末ゼオライトを用いて、フィッソミルで解碎した後、篩を通過した粒子群と混合し、ベース洗剤粒子群を得た。

【0034】

製造例4

4A型ゼオライト15部、芒硝5部、亜硫酸ナトリウム2部、製造例1と同じポリアクリル酸ナトリウム2部を水と混合して固形分50重量%のスラリーを調製した（温度58°C）。これを向流式噴霧乾燥装置で噴霧乾燥した。この粒子の揮発分（105°C、2時間の減量）は2%であった。製造例1と同じ非イオン界面活性剤20部、製造例1と同じポリエチレングリコール3部、パルミチン酸7部を75°Cで加熱混合し、混合液を調製した。次に、レディゲミキサー（松坂技研製、内容積20L、ジャケット付き）に、上記粒子25部、結晶性珪酸塩（SKS-6の解碎品、平均粒径30μm）40部及び非晶質アルミニウム珪酸塩（平均粒径10μm、特開平6-179899号公報記載のもの）5部を投入し、主軸（150rpm）とチョッパー（4000rpm）の攪拌を開始した。そこに、上記混合液を2.5分間で投入し、その後6分間攪拌した。更に、表面被覆剤として非晶質アルミニウム珪酸塩を3部投入し、1.5分間攪拌を行いベース洗剤粒子群を得た。尚、全仕込量は4kgであった。

【0035】

〔ベース洗剤粒子群の分級操作〕

製造例1～4のベース洗剤粒子群それぞれについて、前述の分級装置を用いて

分級操作を行った。具体的には、該分級装置最上部の2000 μm の篩の上から100 g/回の試料を入れ、蓋をしてロータップマシーン (HEIKO SEI SAKUSHO製、タッピング: 156回/分、ローリング: 290回/分) に取り付け、10分間振動後、それぞれの篩及び受け皿上に残留した試料を篩目毎に回収することによって必要量の1410~2000 μm 、1000~1410 μm 、710~1000 μm 、500~710 μm 、355~500 μm 、250~355 μm 、180~250 μm 、125~180 μm 、皿~125 μm (125 μm 未満) の各分級粒子群の試料を得た。

〔酵素粒子群の分級操作〕

酵素粒子群A (ノボノルディスク製、サビナーゼ18T Type W) について、ベース洗剤粒子群と同様の分級操作を行い、各分級酵素粒子群を得た。

〔各分級粒子群の溶解率V_iの測定〕

前述の測定法に従って、各分級粒子群の溶解率を測定した。その結果を表1に示す。

【0036】

【表1】

Vi	製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	酵素A
V[1410~2000 μ m]	44.8	48.2	44.5	59.9	—
V[1000~1410 μ m]	53.8	58.9	54.6	70.5	59.4
V[710~1000 μ m]	64.1	67.8	61.5	84.3	74.4
V[500~710 μ m]	77.6	82.3	78.3	97.6	81.3
V[355~500 μ m]	95.4	98.2	96.8	99.7	95.0
V[250~355 μ m]	99.6	99.6	99.5	99.8	99.7
V[180~250 μ m]	100	100	100	100	—
V[125~180 μ m]	100	100	100	100	—
V[125 μ m未満]	100	100	100	100	—

【0037】

実施例1

製造例1～4のベース洗剤粒子群及び酵素粒子群Aの分級粒子群を用いて、以下の方法に従って粒度調整することで、洗剤組成物を得た。

粒度調整操作1

各分級粒子群を表2に示した粒度分布の重量頻度に従ってそれぞれの試料が200gとなるように秤量し、ロッキングミキサー（愛知電機製）での2分間混合によって種々の粒度調整された洗剤組成物を得た。

評価1及び2に従って、表2に示した洗剤組成物の評価を行った。その結果、洗剤組成物Iの系（例1～9）では、式（A） $\Sigma (W_i \cdot V_i) \geq 95\% \text{ 且つ } 125\text{ }\mu\text{m} \text{ 未満の分級粒子群の重量頻度が } 0.1 \text{ 以下を満たす例 } 1, 4, 5, 6 \text{ が溶解性及び分散性に優れることが分かった。また、洗剤組成物IIの系（例 } 10 \sim 11 \text{ ）では、式（B）} \Sigma (W_i \cdot V_i) \geq 97\% \text{ 且つ } 125\text{ }\mu\text{m} \text{ 未満の分級粒子群の重量頻度が } 0.08 \text{ 以下を満たす例 } 10 \text{ が溶解性及び分散性に優れることが分かった。}$

【0038】

〔表2〕

用いた ペース洗剤粒子群	製造例1				酵素A				製造例2				製造例3				製造例4			
	例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8	例9	例10	例11	例10	例11	例10	例11	例10	例11			
W (1410~2000 μ m)	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00			
W (1000~1410 μ m)	0.00	0.02	0.00	0.00	0.02	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04			
W (710~1000 μ m)	0.00	0.06	0.00	0.01	0.01	0.06	0.22	0.02	0.04	0.20	0.03	0.03	0.14							
W (500~710 μ m)	0.01	0.07	0.02	0.04	0.02	0.07	0.26	0.03	0.09	0.19	0.10	0.15								
W (355~500 μ m)	0.13	0.16	0.07	0.21	0.00	0.16	0.17	0.11	0.25	0.14	0.26	0.16								
W (250~355 μ m)	0.40	0.40	0.14	0.33	0.00	0.40	0.11	0.18	0.23	0.12	0.30	0.16								
W (180~250 μ m)	0.40	0.18	0.28	0.31	0.00	0.18	0.06	0.24	0.19	0.08	0.21	0.13								
W (125~180 μ m)	0.04	0.08	0.33	0.04	0.00	0.08	0.04	0.26	0.10	0.08	0.08	0.13								
W (125 μ m未満)	0.02	0.02	0.16	0.03	0.00	0.02	0.03	0.16	0.10	0.10	0.02	0.09								
平均粒径 (μ m)	259	303	182	284	303	565	201	296	476	312	347									
濃密度 (g/L)	773	770	731	775		839			769		890									
流動性 (秒)	6.3	6.8	測定不能	6.4		6.4	測定不能			6.9		6.1								
$\Sigma (W_i \cdot V_i)$ (%)	99.0	93.9	99.3	97.0	95.0	83.3	98.6	95.6	83.6	99.2	96.2									
評価1	A	C	A	A-B	B	D	A	B	D	A	B									
評価2	1	11	IV	1	11	1	IV	11	11	11	IV									

〔0039〕

実施例2

製造例1のベース洗剤粒子群(1)の分級粒子群を用いて、以下の方法に従つて粒度調整することで、高密度洗剤組成物を得た。

粒度調整操作2

製造例1で得たベース洗剤粒子群(1)100部を目開き500μmのスクリーンを備えたジャイロシフター(徳寿工作所製)で分級し、その篩上粒子群を除去することで、例12の洗剤組成物55.3部を得た。

粒度調整操作3

例12の洗剤組成物55.3部をベース洗剤粒子群として、目開き125μmのスクリーンを備えたジャイロシフターに投入し、125μm未満の微粒を除去することにより、例13の洗剤組成物51.5部を得た。

【0040】

粒度調整操作4

粒度調整操作2と同様の操作で、製造例1で得たベース洗剤粒子群(1)100部を目開き500μmのスクリーンを備えたジャイロシフターに投入し、篩上粒子群Aと篩下粒子群Aとに分級した。重量は、それぞれ44.7部及び55.3部であった。この篩上粒子群A44.7部及び解碎助剤として粉末ゼオライト(平均粒径3μm)2部を冷却空気とともに、フィッツミル(ホソカミクロン製)へ投入し、1段解碎粒子を得た。次いで第2段目のフィッツミルに投入し、2段解碎粒子を得た。尚、フィッツミルのスクリーンの目開きは、1段目が直径2mm、2段目が直径1mmとした。2段解碎粒子の平均粒径は、376μmであり、2段解碎粒子48.7部中500μm以上の粒子を23.2部含んでいた。この2段解碎粒子を目開き500μmのスクリーンの上記ジャイロシフターに投入し、篩上粒子群Bと篩下粒子群Bに分級した。この篩下粒子群B25.5部と、篩下粒子群A55.3部をブレンドして例14の洗剤組成物80.8部を得た。

【0041】

粒度調整操作5

例14の洗剤組成物80.8部を目開き125μmのスクリーンを備えた上記

ジャイロシフターに投入し、 $125\mu\text{m}$ 未満の微粒を除去することにより、例15の洗剤組成物76.0部を得た。

【0042】

粒度調整操作6

例14の洗剤組成物80.8部を目開き $180\mu\text{m}$ のスクリーンを備えたジャイロシフターに投入し、篩上粒子群Cと篩下粒子群Cに分級した。篩上粒子群Cと篩下粒子群Cは、65.4部と15.4部であった。

【0043】

篩下粒子群Cを以下の操作で造粒した。上記ハイスピードミキサーに篩下粒子群C15.4部を投入し、上記非イオン界面活性剤0.77部を1.3分間かけてスプレー添加した後、10分間攪拌造粒した。次にゼオライト（平均粒径約 $3\mu\text{m}$ ）0.92部を加え表面被覆処理を1分間行い、ベース洗剤粒子群（2）を得た（平均粒径 $662\mu\text{m}$ ）。これを目開き $500\mu\text{m}$ のジャイロシフターを用いて篩上粒子群A' と篩下粒子群A' とに分級し、篩上粒子群A' をフィツツミルを用いて2段解碎し、その解碎粒子群を目開き $500\mu\text{m}$ のジャイロシフターを用いて篩上粒子群B' と篩下粒子群B' とに分級した。ついで、この篩下粒子群B' と、篩下粒子群A' と篩下粒子群Cをブレンドし、例16の洗剤組成物80.0部を得た。

評価1及び2に従って、表3に示した洗剤組成物の評価を行った。その結果、例12～16では、溶解性及び分散性に優れることが分かった。ここで、 $125\mu\text{m}$ 未満の分級粒子群の重量頻度が少ない例13、15、16が分散性に特に優れることが分かった。

【0044】

【表3】

	例12	例13	例14	例15	例16
用いたベース洗剤粒子群					製造例1
W[1410~2000 μm]	-0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
W[1000~1410 μm]	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
W[710~1000 μm]	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
W[500~710 μm]	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
W[355~500 μm]	0.14	0.15	0.30	0.30	0.30
W[250~355 μm]	0.31	0.34	0.28	0.32	0.36
W[180~250 μm]	0.31	0.33	0.24	0.24	0.29
W[125~180 μm]	0.17	0.18	0.13	0.14	0.04
W[125 μm 未満]	0.07	0.00	0.05	0.00	0.01
平均粒径[μm]					292
蓄密度[g/L]	701	730	715	708	704
流動性[秒]	7.3	6.5	6.7	6.2	6.3
$\Sigma (W_i \cdot V_i)$	99.2	99.2	98.5	98.5	98.5
評価1	A	A	A	A	A
評価2	II	I	I	I	I

【0045】

【発明の効果】

本発明の洗浄剤組成物は、冷水であっても水への投入後素早く溶解し、且つ粒

子間凝集に由来する分散性に優れ、近年の洗濯機のように低機械力化された洗濯条件でも溶解性に優れるものである。

【図面の簡単な説明】

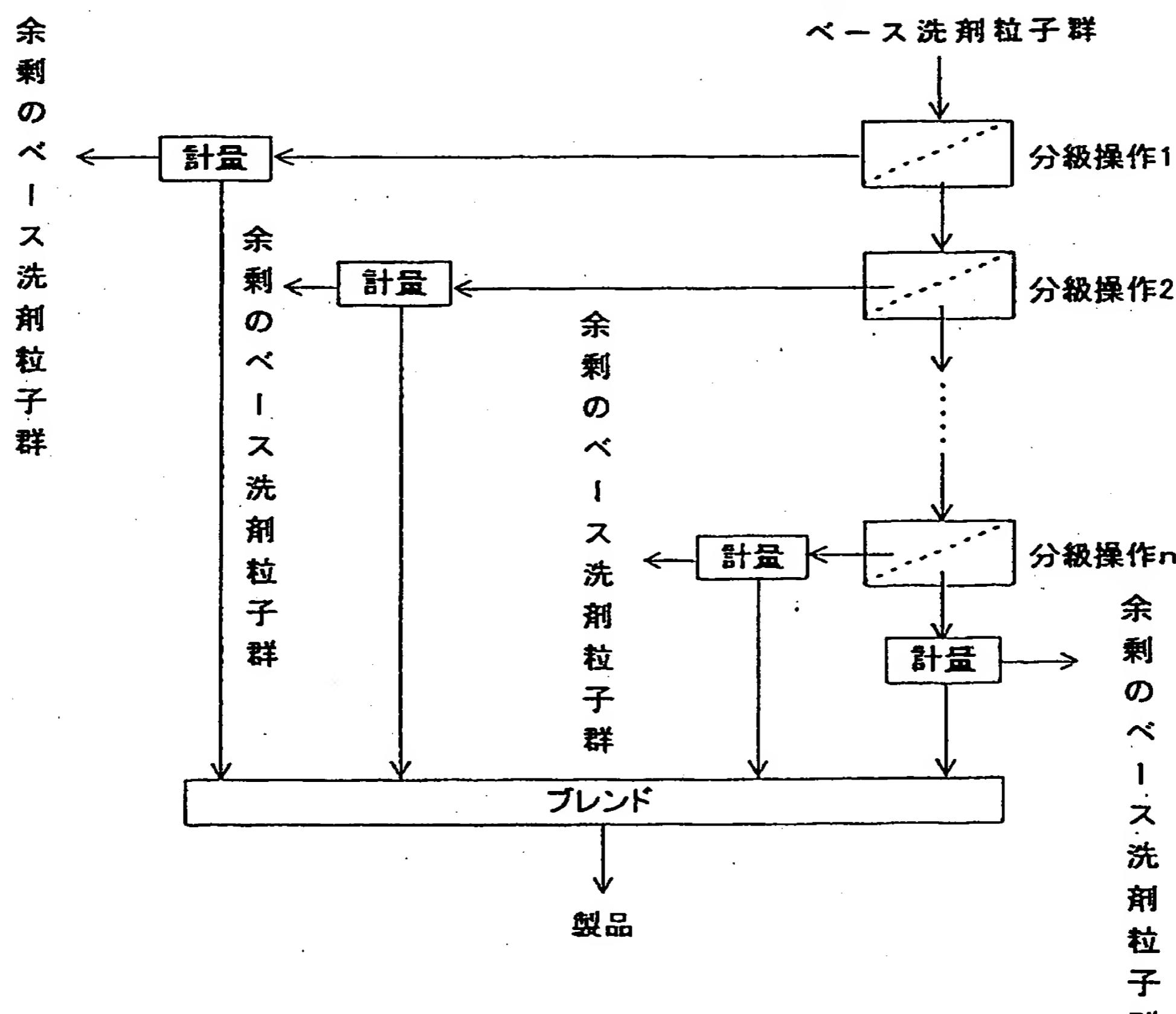
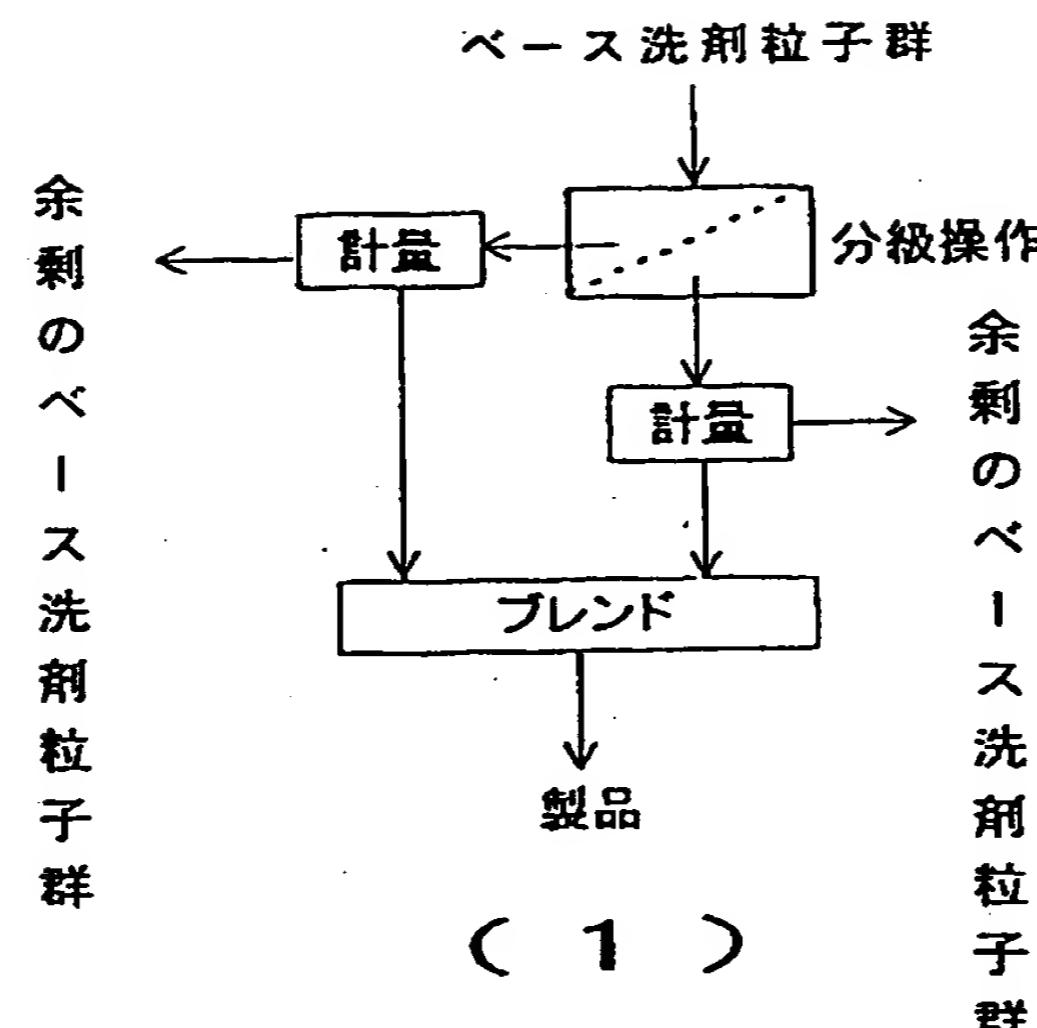
【図1】

図1 (1) 及び (2) は、本発明の製法における分級操作の工程を示す図である。

特平11-009946

【書類名】 図面

【図1】



(2)

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

洗濯機の仕事量が低い場合においても洗浄力に優れ、粒子溶解性及び分散性に優れる高密度洗剤組成物を提供すること。

【解決手段】

陰イオン界面活性剤：非イオン界面活性剤の重量比が4：10以上10：0以下である界面活性剤組成物を10～60重量%含有する高密度洗剤組成物であって、洗剤粒子を分級して得られた各分級粒子群の重量頻度W_iと、各分級粒子群の溶解率V_iとの積の総和が下記式（A）を満たし、かつ125μm未満の分級粒子群の重量頻度が0.1以下である高密度洗剤組成物：

$$\sum (W_i \cdot V_i) \geq 95 \text{ (%) } \quad (A).$$

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [00000918]

1. 変更年月日 1990年 8月24日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
氏 名 花王株式会社